MO č. 12 - dusík, fosfor

Dusík

Postavení v PSP

- V. A skupina – 5 valenčních elektronů
- 2. perioda – patří mezi p^3 prvky
- el. konfigurace: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$
- stabilita – dvouatomová molekula N_2 **(N≡N) – velmi stabilní**
- oxidační čísla: **-III**, 0, I, II, **III**, IV, **V**

Charakteristika

- bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu
- není toxický ani nebezpečný
- patří mezi nekovy
- výskyt – volný (vzduch 78 %), nebo vázaný ($NaNO_3$ – chilský ledek)

Vlastnosti

- 3. nejelektronegativnější prvek
- reaktivita – s většinou prvků až za vysokých teplot (např. s kyslíkem až za cca 2500 °C)
- málo rozpustný ve vodě
- maximálně 4 vazný
- může tvořit vodíkové můstky
- atomární dusík (N) – silně reaktivní

Příprava

- tepelný rozklad dusitanu amonného:
  $\mathbf{NH_4NO_2 + t^{\uparrow} \rightarrow 2\ H_2O + N_2}$

Výroba

- frakční destilace (rektifikace) zkapalněného vzduchu:
  - různé kritické teploty → možnost oddělení složek ze směsi
  - kritická teplota = teplota, nad kterou už není možné zkapalnění pouhým zvyšováním tlaku (tzn. při vyšší teplotě neexistuje daná látka v kapalném skupenství)

Složka	Kritická teplota(°C)	Teplota varu (°C) při normálním tlaku
dusík	- 147	- 196
kyslík	- 119	- 183
argon	- 86	- 186
oxid uhličitý	+ 31	- 78

Reakce

- laboratorní teplota:
  - $N_2 + 6\ Li \rightarrow Li_3N$ (nitrid lithný)
  - $N_2 + 3\ F_2 \rightarrow NF_3$ (fluorid dusitý)
- vyšší teploty:
  - (> 900 °C) $N_2 + 2\ B \rightarrow 2\ BN$ (nitrid boritý)
  - (1500 °C) $2\ N_2 + 3\ Si \rightarrow Si_3N_4$ (nitrid křemičitý)

Význam

- **biogenní prvek** – aminokyseliny, bílkoviny, nukleové kyseliny (dusíkaté báze – adenin, guanin…)

Použití

- přeprava v tlakových lahvích se zeleným pruhem
- výroba NH_3, HNO_3, průmyslová hnojiva, inertní atmosféry – svařování, jídlo (brambůrky)
- vypalování bradavic
- hluboké zmrazování (- 196 °C kapalný dusík)

Sloučeniny

- **amoniak NH_3**
  - bezbarvý, štiplavě páchnoucí plyn, zásadité povahy, toxický, žíravý, nebezpečný pro životní prostředí, lehčí než vzduch
  - vzniká rozkladem zbytků rostlin a živočichů, z exkrementů a moči živočichů působením bakterii
  - výroba: **Haber-Boschova syntéza: $N_2 + 3\ H_2 \xrightarrow{Fe,\ t\uparrow} 2\ NH_3$**
  - dobře rozpustný ve vodě: **$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$**
  - hořlavý na vzduchu: **$4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O$**
  - redukční vlastnosti: **$3\ CuO + 2\ NH_3 \rightarrow 3\ Cu + 3H_2O + N_2$**
  - s kyselinami tvoří amonné soli: **$2\ NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$** (síran amonný)
  - použití: hnojiva, výroba kyseliny dusičné, chladící médium (v kapalném stavu), výbušniny

- **salmiak** (chlorid amonný) **NH_4Cl**
  - bílá krystalická látka, rozpustná ve vodě, toxický při požití
  - v přírodě jako nerost salmiak
  - výroba: **$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$**
  - využití: regulátor kyselosti, dýmovnice, pájení (odstranění oxidů z kovu), ustalovač fotografií, v galvanických článcích

- **kyanid amonný NH_4CN**
  - bílá anorganická látka, vysoce toxická
  - při požití reaguje s HCl v žaludku a vzniká kyselina kyanovodíková (HCN), ta se vstřebává do krve, zablokuje enzymy buněčného dýchání – zastavení biochemických procesů a spotřebování zásoby ATP v buňkách → zástava srdce a smrt (do 10s)

- **dusičnan amonný NH_4NO_3**
  - bílá krystalická látka
  - výroba: **$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3$**
  - využití: hnojivo, v pyrotechnice, výbušniny

- **močovina CN_2H_4O**
  - bezbarvá krystalická látka
  - výroba léků a plastů
  - v lidském organismu – odpadní produkt metabolismu dusíkatých látek
  - první uměle připravená org. sloučenina

- **oxid dusný N_2O** – rajský plyn
  - bezbarvý, nasládlá chuť
  - s vodíkem – výbušný
  - používal se k narkózám (v malých dávkách - stav opojení)

- **oxid dusičitý NO_2**
  - červenohnědý jedovatý plyn
  - silné oxidační činidlo → okysličovadlo v raketové technice

- **kyselina dusitá HNO_2**
  - nestálá, slabá, jednosytná kyselina (stabilní jen ve studených zředěných vodných roztocích)
  - použití: výroba diazoniových solí, které slouží k výrobě azobarviv (barvení textilu, kožených výrobků, některých potravin, pH indikátor (methyloranž))

- **dusitan sodný $NaNO_2$**
  - sodná sůl kyseliny dusité
  - světle nažloutlá krystalická látka, ve vodě dobře rozpustná
  - prudký jed, pravděpodobně karcinogenní
  - využití: konzervace masa a jiných potravin (E 250)

·

- **kyselina dusičná HNO_3**
  - silná jednosytná kyselina
  - na světle se rozkládá → uchovává se v tmavých lahvích
    $HNO_3 \rightarrow NO_2 + H_2O + O_2$
  - s HCl → lučavka královská
  - použití: barviva, léčiva, hnojiva, výbušniny

  reakce s kovy:

  - nereaguje s Au, Pt
  - koncentrovaná nereaguje s Fe, Al, Cr (pasivace)
  - **$Cu + 8\ HNO_3$ (zř.) → $3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$**
  - **$4\ Zn + 10\ HNO_3$ (zř.) → $4\ Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O$**
  - **$Cu + 4\ HNO_3$ (konc.) → $Cu(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O$**
  - **$4\ Zn + 10\ HNO_3$ (konc.) → $4\ Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O$**

- **dusičnan amonný NH_4NO_3**
  - **$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$**
  - minerální hnojivo
  - při otřesu nebo zahřátí může dojít k explozi

- **draselný ledek KNO_3**
  - složka střelného prachu spolu s uhlíkem a sírou

Deriváty amoniaku

- nahrazením vodíku v molekule amoniaku atomem kovu vznikají amidy, nahrazením dvou vznikají imidy a nahrazením všech vznikají nitridy
- **amidy**:
  - **amid sodný $NaNH_2$** (silná zásada v org. syntéze, výroba indiga a kyanidu sodného)
  - **acetamid CH_3CONH_2** (toxický, karcinogenní účinky)
- **imidy**:
  - **ftalimid $C_6H_4(CO)_2NH$** (výroba léčiv)
- **nitridy:**
  - **nitrid křemičitý Si_3N_4** (velmi pevný, tvrdý, tepelně odolný a lehký → řezné nástroje, ložiska, elektronika (izolant))
  - **nitrid hlinitý AlN** (vysoká tepelná vodivost, nízká tepelná roztažnost → tepelné jímky (chladiče), izolant)

<u>Fosfor</u>

Postavení v PSP

- V. A skupina – 5 valenčních elektronů
- 3. perioda – patří mezi p^3 prvky
- el. konfigurace: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$
- oxidační čísla: -III, 0, III, **V**

Charakteristika

- pevná látka
- řadí se mezi nekovy
- výskyt: v přírodě pouze ve formě sloučenin (např.: apatit)

Vlastnosti

- vykytuje se v několika modifikacích:
  - bílý fosfor, červený fosfor, fialový fosfor, černý fosfor, modrý fosfor
- (více info u jednotlivých zástupců – viz sloučeniny)

Výroba

- bílý fosfor – redukce fosforečnanů koksem za přítomnosti SiO_2 (1400 °C)

  $$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ SiO_2 \rightarrow 3\ CaSiO_3 + P_2O_5$$

  $$P_2O_5 + 5\ C \rightarrow 5\ CO + 2\ P$$

  souhrnně

  $$2\ Ca_3(PO_4)_2 + 6\ SiO_2 + 10\ C \rightarrow P_4 + 6\ CaSiO_3 + 10\ CO$$

- červený fosfor – přeměna bílého fosforu za nepřístupu vzduchu (250 °C)

Význam

- **biogenní prvek –** kosti, zuby, nukleové kyseliny, ATP, NADP, fosfolipidy (buněčné membrány)

Sloučeniny

- **fosfan PH_3**
  - bezbarvý, prudce jedovatý plyn (vdechnutí způsobuje edémy plic = v plicích se hromadí tekutina)
  - nepříjemný česnekový zápach
  - redukční vlastnosti

- **oxid fosforečný P_2O_5** (monomer)
  - bílý prášek
  - dobře rozpustný v org. rozpouštědlech
  - silně hygroskopický
  - vzniká hořením fosforu na vzduchu při tlaku:
    $\mathbf{P_4 + 5\ O_2 \rightarrow P_4O_{10}}$ (dimer)
  - použití: dehydratační činidlo
    $\mathbf{P_4O_{10} + 6\ H_2O \rightarrow 4\ H_3PO_4}$ (-177 kJ)

- **kyselina trihydrogenfosforečná H_3PO_4**
  - trojsytná, středně silná kyselina
  - stálá, nemá oxidační vlastnosti
  - krystalická čirá látka
  - použití: hnojiva, léčiva, prací prostředky (změkčovadla vody), v Coca-Cole (okyselení, štiplavá chuť), prášek do pečiva
  - tvoří tři řady solí:
    a) fosforečnany (PO_4^{3-})
    b) hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-})
    c) dihydrogenfosforečnany ($H_2PO_4^{-}$)

- **fosforečnan sodný Na_3PO_4**
  - bílá, krystalická látka
  - využití: v analytické chemii – např. s železnatými ionty - oranžová barva, kobaltnaté – fialová, nikelnaté – zelená

- **fosforečnan vápenatý $Ca_3(PO_4)_2$**
  - součást nerostů – fosforit, apatit
  - využití: hnojiva, zubní pasty, kypřící látka, zdroj vápníku, upravuje pH potravin

- **hydrogenfosforečnan vápenatý $CaHPO_4$**
  - většinou ve formě dihydrátu $\mathbf{CaHPO_4 * 2\ H_2O}$
  - anorganická složka kosti
  - využití: doplněk stravy, v zubních pastách

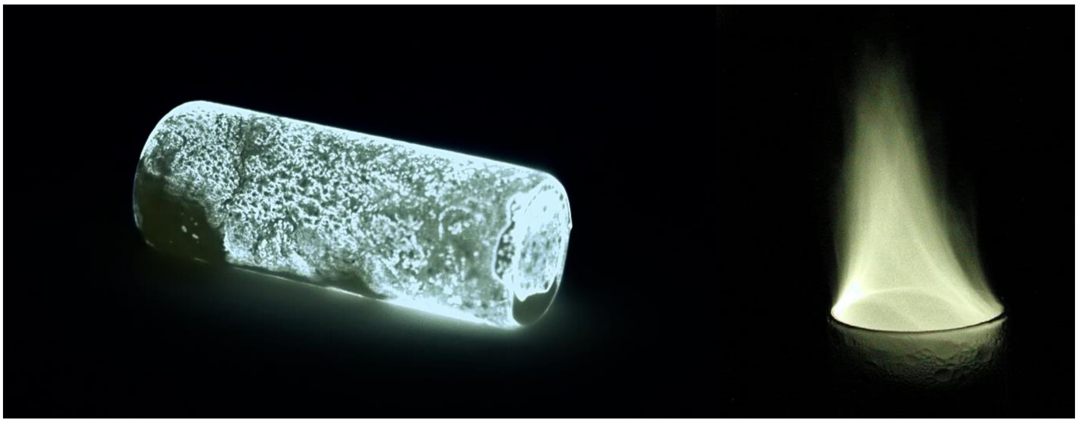
- **dihydrogenfosforečnan vápenatý $Ca(H_2PO_4)_2$**
  - bílá krystalická látka, rozpustný ve vodě
  - využití: hnojivo (superfosfát), doplněk stravy domácích zvířat (zdroj fosforu a vápníku)

- **trifosforečnan pentasodný $Na_5P_3O_{10}$**
  - nejvíce vyráběný fosforečnan (3 mil tun ročně)
  - využití: změkčení vody, prací prostředky, výroba tavených sýrů, sušeného mléka, pudinky, zmrzliny, výroba uzenin (zabraňují změnám struktury proteinů), v průmyslu jako stabilizační činidla pro výrobu barev

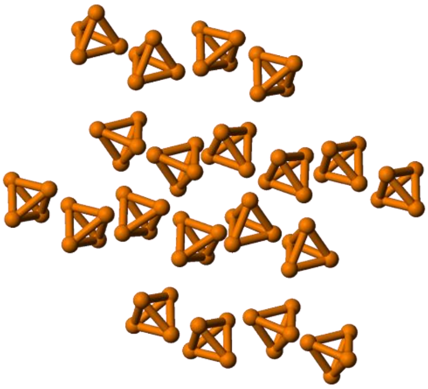
- **apatit** (fosforečnan vápenatý) **$Ca_5(PO_4)_3X$** (X = OH, F, Cl)
  - minerál, tvoří krystaly
  - různé barvy podle příměsí
  - využití: výroba hnojiv, kyseliny fosforečné, šperky
  - zajímavost: mikroskopické krystalky apatitu se vyskytují v zubech a kostech všech obratlovců

- **bílý fosfor P_4**
  - značně jedovatý, vysoce reaktivní – na vzduchu samovznětlivý (uchovává se v uzavřených nádobách s vodou)

  - měkká látka, nažloutlá barva, nerozpustná ve vodě
  - ve tmě jeho páry světélkují (dochází k oxidaci vzdušným kyslíkem) = chemiluminiscence



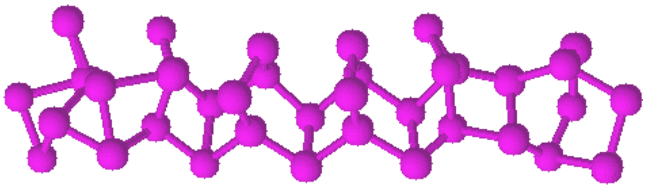
  - využití: jedovaté nástrahy na krysy, farmacie, chemická zbraň – mimořádně těžké a špatně hojitelné popáleniny



struktura bílého fosforu

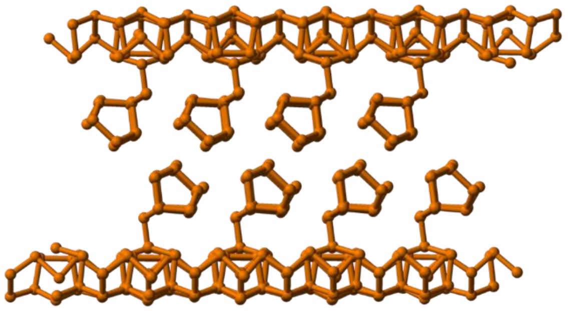
·

- **červený fosfor**
  - na vzduchu neomezeně stálý, není rozpustný v polárních ani nepolárních rozpouštědlech
  - nesvětélkuje
  - teplota tání 597 °C
  - není jedovatý, málo reaktivní (reaguje až za vyšších teplot)
  - může vzplanou při vyšším lokálním zahřátí → využití u **zápalek** (třením se zahřeje → vzplane)



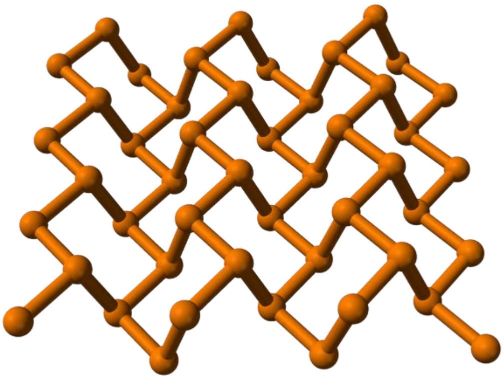
struktura červeného fosforu

- **fialový fosfor**
  - vzniká dlouhodobým zahříváním červeného fosforu na teplotu 550 °C



struktura fialového fosforu

- **černý fosfor**
    - velmi stálý, vlastnostmi připomíná kovy
    - má kovový lesk, tepelně i elektricky dobře vodivý
    - chemické vlastnosti podobné červenému fosforu, ale na vzduchu oxiduje rychleji
    - vzniká zahříváním červeného fosforu pod tlakem za teploty kolem 400 °C
    - ze všech modifikací je do teploty 550 °C termodynamicky nejstabilnější
    - využití: v elektrotechnice (polovodiče typu N – elektronová vodivost)



struktura černého fosforu

Vavřinec Konečný